

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012835

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl. C08J 5/22
B01J 39/20
B01J 47/12
// C08L101:06

(21)Application number : 2001-201021

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 02.07.2001

(72)Inventor : SUGAYA YOSHIO
AOKI RYOSUKE
MATSUMURA YUKIO
TODA HIROSHI

(54) METHOD FOR PRODUCING ION EXCHANGE MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a cation-exchange membrane excellent in ion selective permeability, mechanical strength, chemical resistance and heat resistance.

SOLUTION: The method comprises a mixing of a monomer having an unsaturated bond of 100 pts.wt. which contains a monomer having a specific substituent such as haloalkylstyrene of 6 mass% or more and a thermoplastic polymer of 2-400 pts.wt. which has a part capable of reacting and binding with the specific substituent such as a haloalkyl group and an unsaturated bond rate in a principal chain of 3% or less, a polymerization of the monomer, a binding of a monomer-based polymer and the thermoplastic polymer and a sulfonation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12835

(P2003-12835A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	デフォルト (参考)
C 0 8 J 5/22	1 0 1	C 0 8 J 5/22	1 0 1 4 F 0 7 1
	C E R		C E R
B 0 1 J 39/20		B 0 1 J 39/20	F
47/12		47/12	C
# C 0 8 L 101:06		C 0 8 L 101:06	
		審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)	

(21) 出願番号 特願2001-201021(P2001-201021)

(22) 出願日 平成13年7月2日 (2001.7.2)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 菅塚 良雄

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 吉木 良輔

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式

会社内

(72) 発明者 松村 幸夫

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式

会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 陽イオン交換膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 イオン選択透過性、機械的強度、耐薬品性および耐熱性に優れた陽イオン交換膜の製造方法の提供。

【解決手段】 ハロアルキルスチレン等、特定の置換基を有する単量体を6質量%以上含有する、不飽和結合を有する単量体1)の置換部と、ハロアルキル基等、上記の特定の置換基と反応して結合できる部位を有し、主鎖の不飽和結合率が3%以下である熱可塑性重合体2~4)の置換部とを混合した後、単量体を重合し、上記単量体にもとづく重合体と上記熱可塑性重合体とを結合し、さらにスルホン化する陽イオン交換膜の製造方法。

(2)

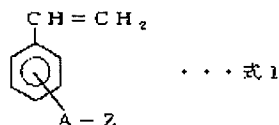
特開2003-12835

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】式1で示される単量体（ただし、Aは炭素数1～8のアルキレン基、または総炭素数2～9のアルキレンオキシアルキレン基を示し、Zは塩素、臭素、ヨウ素または水酸基を示す。）を6質量%以上含有する、不飽和結合を有する単量体100質量部と、前記式1で示される単量体のA2基と反応して結合できる部位を有し、主鎖の不飽和結合率が3%以下である熱可塑性重合体2～400質量部とを混合した後、単量体を重合し、前式1で示される単量体にもとづく重合体と上記熱可塑性重合体とを結合し、さらにスルホン化することを特徴とする陽イオン交換膜の製造方法。

【化1】



【請求項2】上記不飽和結合を有する単量体と上記熱可塑性重合体との混合物におけるベンゼン環の含有量が2.0～9.0mmol/gである請求項1記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項3】上記熱可塑性重合体が、芳香族環を芳香族環に含まれる炭素原子に換算して5質量%以上含有してなる請求項1または2記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項4】上記不飽和結合を有する単量体と上記熱可塑性重合体とを混合したものを、多孔性基材に含浸させた後、単量体を重合させてなる重合体を濃硫酸でスルホン化する請求項1、2または3記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項5】上記不飽和結合を有する単量体からなる重合体の一部が多孔性基材中に含有されてなり、多孔性基材中の式1で示される単量体にもとづく重合単位の含有量が、上記重合体のみからなる樹脂相中の該重合単位の含有量の0.05～0.7倍である請求項4記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項6】上記不飽和結合を有する単量体と上記熱可塑性重合体とを混合したものを多孔性基材に含浸させる前、または含浸させるときに、多孔性基材に電子線またはγ線を照射する請求項4または5記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項7】上記不飽和結合を有する単量体と上記熱可塑性重合体との混合を、上記熱可塑性重合体の膜状体に上記不飽和結合を有する単量体を含浸させることにより行う。請求項1～4記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽イオン交換膜の製造方法に関する。

2

【0002】

【従来の技術】実用的で有益な陽イオン交換膜として、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体と熱可塑性重合体の混合物からなる膜状重合体をスルホン化し、陽イオン交換基を導入した陽イオン交換膜が知られている。この膜は耐薬品性、耐熱性に加え、ジビニルベンゼンの含有量を変えることにより架橋の程度を調整することができ、イオン交換特性やイオン選択透過性を制御できることから、幅広い用途に用いられ、発展してきた。

【0003】ポリ塩化ビニルやニトリルゴム等の熱可塑性樹脂と、スチレンモノマーおよびジビニルベンゼンモノマーとを混合した粘糊液を、ポリ塩化ビニル製のクロスからなる多孔性の膜支持材料に含浸させ、重合させた膜状体を濃硫酸等でスルホン化して得られる陽イオン交換膜が知られている。この膜は、イオン交換樹脂からなる相と膜支持材料との親和性が高く、電気抵抗が低く、イオン選択透過性は優れているが、耐熱性および耐薬品性は充分ではない。

【0004】一方、耐熱性、耐薬品性および機械的性質の優れたポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系のクロスを膜支持材料として用いた場合は、その無極性のためイオン交換樹脂相との親和性が充分ではなく、イオン選択透過性が低下し、イオン交換樹脂相が膜支持材料から剝離する場合もある。

【0005】この問題を解決する方法として、ポリオレフィン系の膜支持材料をパーオキシ酸処理する方法（特公昭44-19253号報）やポリオレフィン系の膜支持材料にハロゲン基、ハロスルホン基、ニトロ基を導入する方法（特開昭50-3088号報）、電解放射線処理する方法（特開昭51-52489）等が提案されているが、イオン交換樹脂相と膜支持材料との親和性を高めようとする膜支持材料の機械的性質や耐薬品性が低下する問題があった。

【0006】また、イオン交換樹脂相を形成する熱可塑性樹脂について、耐薬品性の改善を目的として、主鎖に不飽和結合が少ないスチレン系エラストマーを使用した陰イオン交換膜が提案されている（特開平4-215856、特開平6-329815）。しかし、本発明者らの研究によると、この熱可塑性樹脂を陽イオン交換膜に用いた場合は、スチレン系エラストマーがスルホン化されるため、機械的性質やイオン選択透過性が低下する問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、イオン選択透過性、機械的強度、耐熱性および耐薬品性に優れた陽イオン交換膜の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、式1で示される単量体（ただし、Aは炭素数1～8のアルキレン基、または総炭素数2～9のアルキレンオキシアルキレン基

(3)

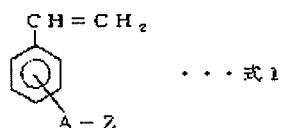
特開2003-12835

3

を示し、Zは塩素、臭素、ヨウ素または水酸基を示す。)を6質量%以上含有する、不飽和結合を有する単量体100質量部と、前記式1で示される単量体のA2基と反応して結合できる部位を有し、主鎖の不飽和結合率が3%以下である熱可塑性重合体2、0~400質量部とを混合した後、単量体を重合し、前式1で示される単量体にもとづく重合体と上記熱可塑性重合体とを結合し、さらにスルホン化することを特徴とする陽イオン交換膜の製造方法を提供する。

【0009】

【化2】



【0010】本発明の製造方法により得られる陽イオン交換膜は、式1で示される単量体にもとづく重合単位のパラベンゼン環と、熱可塑性樹脂のA2基と反応して結合できる部位とが結合基Aにより結合されることから、優れた機械的性質を示す。また、このような結合構造を有する重合体にスルホン酸基が導入されることから、イオン交換基あたりの影響水の量が減り、高いイオン選択透過性を示す。

【0011】なお、本発明の製造方法において、式1で示される単量体にもとづく重合体と熱可塑性重合体との結合は、スルホン化の前に行ってもよいが、硫酸を用いてスルホン化とともに行うのが好ましい。

【0012】また、熱可塑性重合体が、主鎖不飽和結合率が3%以下であることから、得られる陽イオン交換膜を長期間使用したときの耐熱性および耐薬品性に優れる。これは、含有される不飽和結合が少ないため、長期間使用したときの不飽和結合の切断に起因する耐熱性および耐薬品性の低下が、ほとんど起こらないためと考えられる。

【0013】なお、主鎖の不飽和結合率とは、主鎖を構成する炭素どうしの全結合数に対する、不飽和結合(2重結合および3重結合)の数を百分率で表したものである。例えば、ポリブタジエンポリマーの不飽和結合率は25%であり、スチレン-ブタジエンの1:1(モル比)の共重合体の不飽和結合率が16.7%である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明においては、不飽和結合を有する単量体として、式1で示される単量体を6質量%以上含有する。式1で示される単量体が6質量%未満では熱可塑性重合体との結合が不足し、イオン選択透過性が低く、機械的強度も充分ではない。式1で示される単量体の含有量は、特に10~80質量%であるのが好ましい。

【0015】式1において、Aは炭素数1~8のアルキ

4

レン基、または総炭素数2~9のアルキレンオキシアルキル基を示す。ここで、アルキレン基は直鎖状であっても分岐のあるものであってもよい。Aが炭素数が8を超えるアルキレン基、または総炭素数が9を超えるオキシアルキレン基であるものを用いた場合は、質量あたりのイオン交換容量が低下することから、膜の電気抵抗が増加し、イオン選択透過性が低下する。

【0016】Aとしては、具体的には、 $-(CH_2)_n-$ (n は1~6の整数)、テトラメチレンオキシメチル基($-(CH_2)_4-O-CH_2-$ 、テトラメチレン基側がZと結合したもの)、ペンタメチレンオキシメチル基($-(CH_2)_5-O-CH_2-$ 、ペンタメチレン基側がZと結合したもの)が好ましい。また、A2基としては、一般に入手が容易なことから、Aがメチレン基であり、Zが塩素であるクロロメチル基が好ましい。

【0017】なお、式1で示される単量体のベンゼン環に結合した水素原子は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。例えば、アルキル基としては、メチル基またはエチル基が挙げられ、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素が挙げられる。

【0018】本発明においては、不飽和結合を有する単量体100質量部に対し、A2基と反応して結合できる部位を有する熱可塑性重合体2~400質量部を混合する。上記熱可塑性重合体が2質量部未満である場合は得られる膜が脆く、機械的強度が不十分であり、400質量部を超える場合は得られる膜のイオン選択透過性が低下する。上記熱可塑性重合体は、特に4~200質量部を混合するのが好ましい。

【0019】また、不飽和結合を有する単量体としては、式1で示される単量体の他に以下に挙げる単量体を含有するものが好ましい。これによりイオン選択性や機械的強度等を所望の値に制御できる。

(1)スルホン酸基が導入されやすい芳香族環を有する単量体。スチレン、ビニルトルエン等。

(2)カルボン酸基、またはニトリル基を有する単量体。アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル等。このとき、耐熱性や耐久性の観点から、全イオン交換基における芳香族環に導入されたスルホン酸基の含有割合を50mol%以上とすることが好ましい。

(3)架橋構造を導入できる単量体。ビニル基を2個有するもの。例えば、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート等。

(4)架橋にもイオン交換にも寄与しない単量体。例えば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、ビニルピロリドン等を添加することにより親水性を制御できる。

【0020】本発明において、A2基と反応して結合できる部位を有する熱可塑性重合体としては、式1で示される単量体と均一に混合できるものが好ましいが、特に

(4)

特開2003-12835

5

6

は、ニトリル基、塩素原子、クロロスルホン基、芳香族環（芳香族環を形成する炭素原子のみを示す。以下同様。）からなる群から選ばれる少なくとも1つの原子団を5質量%以上含有するものが好ましく、なかでも上記熱可塑性重合体が芳香族環を5質量%以上含有するものが好ましい。

【0021】ニトリル基、塩素原子、クロロスルホン基、芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1つの原子団を5質量%以上含有する熱可塑性重合体は、スルホン化するとき式1で示される単量体のA2基と反応しやすく、架橋構造を形成することから得られる膜の機械的強度、イオン選択透過性が向上すると考えられる。上記原子団の含有量は、特に10質量%以上であるのが好ましい。

【0022】このような熱可塑性重合体としては、具体的には、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、エチレン-塩化ビニルの共重合体、塩化ビニル系エラストマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、スチレン系熱可塑性エラストマー、または水素添加スチレン-ブタジエンゴムや水素添加ニトリルゴム、水素添加ポリジエンゴム、およびそれらの混合物が挙げられるが、なかでもスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0023】ここで、スチレン系熱可塑性エラストマーとは、ポリスチレンからなるハードセグメントと、ソフトセグメントとを有する共重合体をいう。ソフトセグメントとしては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ビニルポリイソプレン、エチレン-ブチレンの交互共重合体、エチレン-プロピレンの交互共重合体等からなるものが好ましい。

【0024】スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スルホン化するとき式1で示される単量体のA2基と反応しやすく、かつ、スルホン酸基が導入されやすいことから、ポリスチレン-水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン共重合体（H-SBS）、ポリスチレン-（ポリエチレン/ブチレンゴム）-ポリスチレン共重合体（SEBS）、ポリスチレン-水素添加ポリイソプレンゴム-ポリスチレン共重合体（H-SIS）、ポリスチレン-（ポリエチレン/プロピレンゴム）-ポリスチレン共重合体（SEPS）、ポリスチレン-ポリエチレン-（ポリエチレン/プロピレンゴム）-ポリスチレン共重合体（SEEPS）、ポリスチレン-ビニルポリイソプレン-ポリスチレン共重合体等が好ましい。

【0025】上記不飽和結合を有する単量体と上記熱可塑性重合体との混合物におけるベンゼン環の含有量は、2.0～9.0mmol/gであるのが好ましい。ベンゼン環の含有量が上記範囲である場合は、膜の電気抵抗が低く、かつ、イオン選択透過性および機械的強度が優れる。上記ベンゼン環の含有量は、特に3.0～8.0mmol/g、さらには4.0～7.0mmol/g

であるのが好ましい。

【0026】本発明の製造方法により得られる陽イオン交換膜の好ましいイオン交換容量は、使用目的により異なるが、対イオンが Na^+ である場合に0.5～4ミリ当量/g乾燥樹脂であるのが好ましい。以下、本明細書において、イオン交換容量とは対イオンが Na^+ の場合の値を示す。イオン交換容量が0.5ミリ当量/g乾燥樹脂より小さい場合は膜の電気抵抗が高くなり、4ミリ当量/g乾燥樹脂より大きい場合は膜の機械的強度や長期耐久性が低下する。

【0027】膜の使用寸法が大きい場合、機械的強度や寸法安定性がより要求される場合等は、得られる重合体を多孔性基材に支持させることが好ましい。例えば、上記不飽和結合を有する単量体と上記熱可塑性重合体とを混合したものを、多孔性基材に含浸させた後、単量体を重合させる方法が挙げられる。

【0028】また、多孔性基材をあらかじめ上記熱可塑性重合体からなる膜状体に熱プレス等で埋め込み、これに上記不飽和結合を有する単量体からなる溶液を含浸させた後、重合させることにより、重合体を多孔性基材に支持させてもよい。

【0029】多孔性基材としては、熱可塑性重合体より単量体との溶解性が小さい材料からなる多孔性基材が好ましい。具体的には、ポリ塩化ビニルまたはポリ塩化ビニルデンからなる繊維物、不織布または微多孔性膜が使用できるが、高いpH溶液や高温下での長期耐久性の点から、ポリエチレン、ポリプロピレンまたは含フッ素オレフィンからなる繊維物または微多孔性膜が好ましい。

【0030】多孔性基材として、ポリエチレン、ポリプロピレンまたは含フッ素オレフィンからなるものを用いる場合は、多孔性基材と膜との密着性を改善する目的から、上記不飽和結合を有する単量体と上記熱可塑性重合体とを混合したものを多孔性基材に含浸させる前、または含浸させるときに、多孔性基材に電子線または γ 線を照射するのが好ましい。これにより得られる陽イオン交換膜の電気抵抗、機械的強度および長期耐久性を向上できる。

【0031】また、多孔性基材と膜との密着性を向上させる別の好ましい方法として、多孔性基材にあらかじめスルホン化またはハロゲン化等の化学的処理を行う方法が挙げられる。

【0032】多孔性基材を支持させる場合の上記熱可塑性重合体の好ましい添加量は、熱可塑性重合体の構成や分子量により異なるが、上記不飽和結合を有する単量体100質量部に対して、特に5～100質量部、さらには6.5～50質量部である。

【0033】また、本発明の陽イオン交換膜を構成する重合体の一部は、多孔性基材中に含有されるのが好ましい。特に、多孔性基材中の式1で示される単量体にもとづく重合単位の含有量が、重合体のみからなる樹脂相

(5)

特開2003-12835

7

中の該重合単位の含有量の0.05~0.7倍であるのが好ましい。0.05倍より小さい場合は膜の電気抵抗が高くなり、長期の耐久性が低くなりやすい。0.7倍より大きい場合は、機械的強度が低くなりやすい。なお、この割合は単重合体を重合させるときの反応条件や、多孔性基材に照射する電子線または γ 線のレベルの選定、多孔性基材に行う化学的処理の条件等により制御できる。

【0034】多孔性基材に含有される重合体の割合は、例えば、陽イオン交換膜の断面の、上記重合体を含有する多孔性基材からなる部分と上記重合体のみからなる部分について、走査電子顕微鏡-蛍光X線（SEM-E DAX）分析により、式1の2に含まれる元素の強度を測定し、その強度比から算出できる。

【0035】一方、膜の使用寸法が小さい場合、機械的強度や寸法安定性を比較的要求されない場合については、多孔性基材等の補強材を含有しない陽イオン交換膜が用いることができる。このとき、上記不飽和結合を有する単重合体と上記熱可塑性重合体との混合を、上記熱可塑性重合体の膜状体の上に上記不飽和結合を有する単重合体を含浸させることにより行うのが好ましい。

【0036】例えば、上記熱可塑性重合体（ポリエチレン、ポリプロピレン等）からなるフィルムに、電子線や γ 線を照射したもの、または、上記フィルムを塩素化またはクロロスルホン化したものを、上記不飽和結合を有する単重合体からなる溶液に浸漬する。このような方法は生産性の点で特に好ましい。

【0037】このような陽イオン交換膜中に補強材を含有しない場合の上記熱可塑性重合体の好ましい添加量は、上記不飽和結合を有する単重合体の混合物100質量部に対して、特に20~200質量部、さらには50~140質量部である。

【0038】また、本発明における、式1で示される単重合体にもつづく重合体と熱可塑性重合体との結合は、スルホン化の前、またはスルホン化とともに行うことができるが、例えば、加熱処理や、塩化スズ、塩化アルミニウムまたは塩化亜鉛等を触媒としたフリーデルクラフト反応により行うことができる。

【0039】スルホン化は、前述のようにして得られる重合体に濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸または亜硫酸等を接触させることにより行うことができる。なかでも濃硫酸を用いた場合は、上記結合反応とともにスルホン化を行うことができるので特に好ましい。

【0040】本発明の製造方法により得られる陽イオン交換膜は、海水濃縮、かん水の脱塩、酸の濃縮または回収、有価金属の回収などを目的とする電気透析、およびアルカリ回収などを目的とする拡散透析に用いられる。他、燃料電池や2次電池用の隔膜としても有用である。

【0041】特に、耐薬品性や耐熱性に優れていることから40℃以上の溶液から電気透析または拡散透析によ

8

り電解質の濃縮、脱塩、縮製を行う溶液処理装置や、60℃以上の高温殺菌が必要な溶液処理装置に用いられる陽イオン交換膜として好ましい。また、陰イオン交換膜との複合膜（いわゆるバイポーラ膜）のベース膜としても好ましい。

【0042】

【実施例】以下に本発明の実施例（例1、例2、例5~例7）および比較例（例3、例4）を説明する。

【0043】【例1】式1で表される単重合体として、Aがメチレン基であり、2が塩素であるクロロメチルスチレンを準備した。クロロメチルスチレン20質量%、スチレン40質量%、ジビニルベンゼン（純度57質量%、残部はエチルベンゼン）20質量%、およびアクリロニトリル20質量%を混合した。得られた単重合体からなる混合物100質量部と、熱可塑性重合体であるスチレン系エラストマー（シェルジャパン社製品名：クレイトン1730、ハードセグメントとしてポリスチレン23質量%を有しソフトセグメントとしてポリ（エチレン/プロピレン）77質量%を有する）15質量部と、重合開始剤であるベンゾイルパーオキサイド（日本油脂社製、商品名ナイパーBO）4質量部とを混合し、1.5 Pa・sの粘度を得た（この粘度を重合してなる重合体におけるベンゼン環の含有量は6.5 mmol/gである。）。

【0044】次に、多孔性基材であるポリエチレン製のクロス（厚さ240 μ m、目付量80 g/m²）に300 kGyの γ 線を照射し、これに上記粘糊液を含浸させた後、単重合体からなる混合物を90℃にて10時間かけて重合させ、厚さ280 μ mの膜状体を得た。得られた膜状体の樹脂相におけるベンゼン環の含有量は6.5 mmol/gである。また、この膜状体の断面について、走査電子顕微鏡-蛍光X線分析により、C1元素の強度比（クロスの繊維部分のC1元素強度/樹脂相のC1元素強度）を測定したところ、このC1元素の強度比0.2であった。

【0045】上記膜状体を98質量%の硫酸溶液中に30℃にて16時間浸漬してスルホン化し、次いで、対イオンNa型に交換し、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜のイオン交換容量は3.5ミリ当量/g乾燥樹脂であり、0.5 mol/L食塩水中、交流1000 Hzで測定した比抵抗は400 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、この陽イオン交換膜の25℃における静的輸率：（0.5 mol/Lの食塩水）/膜/（1.0 mol/Lの食塩水）は0.95であり、ムーレン破裂強度試験機により測定した破裂強度は0.8 MPaであった。

【0046】また、陽イオン交換膜を補強クロスの糸に対して折り線が45度の角度になるように折り曲げ、屈曲耐性について調べたところ、折れ曲げ部から樹脂が剥落することではなく、ピンホールの発生もなかった。

【0047】重合膜のC1元素の強度比、陽イオン交換

9

膜の比抵抗、静的輸率、屈曲耐性試験は、以下の例においても同様に測定した。

【0048】[例2]クロロメチルスチレンを10質量%、スチレンを50質量%とした以外は例1と同様に膜状体を得、陽イオン交換膜を作成した。膜状体の樹脂相におけるベンゼン環の含有量は6.8mmol/gであり、C1元素の強度比は0.2であった。また、例1と同様に陽イオン交換膜の各物性を測定したところ、0.5mol/L食塩水中、交流1000Hzでの比抵抗は300Ω・cm、静的輸率は0.94、破

裂強度は0.6MPaであり、屈曲耐性試験における樹脂の剥離やピンホールの発生はなかった。
【0049】[例3(比較例)]クロロメチルスチレンを0質量%、スチレンを60質量%とした以外は例1と同様に膜状体を得、陽イオン交換膜を作成した。C1元素の強度比は0.2であった。また、例1と同様に陽イオン交換膜の各物性を測定したところ、0.5mol/L食塩水中、交流1000Hzでの比抵抗は200Ω・cm、静的輸率は0.92、破

裂強度は0.4MPaであり、屈曲耐性試験においては樹脂が剥離し、ピンホールも発生した。
【0050】[例4(比較例)]スチレン系エラストマーのかわりにニトリルゴム(ニトリル含有量36質量%、不飽和結合率15.9%)10質量部を使用した以外は例1と同様に膜状体を得、陽イオン交換膜を作成した。C1元素の強度比は0.2であった。また、例1と同様に陽イオン交換膜の各物性を測定したところ、0.5mol/L食塩水中、交流1000Hzでの比抵抗は150Ω・cm、静的輸率は0.92、破

裂強度は0.3MPaであり、屈曲耐性試験においては樹脂が剥離し、ピンホールも発生した。
【0051】[例5]スチレン系エラストマーのかわりに水素添加ニトリルゴム(日本ゼオン社製品名:ゼットボール2000、アクリロニトリル含有量36質量%、不飽和結合率0.2%)を10質量部を使用した以外は例1と同様に膜状体を得、陽イオン交換膜を作成した。膜状体の樹脂相におけるベンゼン環の含有量は6.5mmol/gであり、C1元素の強度比は0.2であ

(6)

特開2003-12835

10

*た。また、例1と同様に陽イオン交換膜の各物性を測定したところ、0.5mol/L食塩水中、交流1000Hzでの比抵抗は400Ω・cm、静的輸率は0.94、破

裂強度は0.5MPaであり、屈曲耐性試験における樹脂の剥離やピンホールの発生はなかった。
【0052】[例6]多孔性基材としてポリエチレン製のクロス(厚さ300μm、目付量100g/m²)を使用した以外は例1と同様に膜状体を得、陽イオン交換膜を作成した。膜状体の樹脂相におけるベンゼン環の含有量は6.5mmol/gであり、C1元素の強度比は0.4であった。また、例1と同様に陽イオン交換膜の各物性を測定したところ、0.5mol/L食塩水中、交流1000Hzでの比抵抗は350Ω・cm、静的輸率は0.94、破

裂強度は0.6MPaであり、屈曲耐性試験における樹脂の剥離やピンホールの発生はなかった。
【0053】[例7]単量体としてクロロメチルスチレンが100質量%であるものを使用し、多孔性基材としてポリ塩化ビニル製のクロス(厚さ250μm、目付量210g/m²)を使用した以外は例1と同様に膜状体を得、陽イオン交換膜を作成した。膜状体の樹脂相におけるベンゼン環の含有量は5.7mmol/gであり、SEM-EDAX分析により、S元素の強度比(クロスの繊維部分のS元素強度/樹脂相のS元素強度)を測定したところ、このS元素の強度比は0.5であった。また、例1と同様に陽イオン交換膜の各物性を測定したところ、0.5mol/L食塩水中、交流1000Hzでの比抵抗は800Ω・cm、静的輸率は0.94、破

裂強度は1.6MPaであり、屈曲耐性試験における樹脂の剥離やピンホールの発生はなかった。

【0054】
【発明の効果】本発明の製造方法による陽イオン交換膜は、式1で示される単量体のA2基が熱可塑性重合体を構成するベンゼン環等と連結するため、機械的強度およびイオン選択性が高く、耐薬品性及び耐熱性が優れる。したがって、従来の陽イオン交換膜では耐久性が充分ではなかった電気透析装置による60℃以上の高温での水処理に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 戸田 洋
千葉県市原市五井浜岸10番地 旭硝子株式会社内

(7)

特開2003-12835

F ターム(参考) 4F071 AA12 AA12X AA15 AA15C
AA15X AA20 AA20C AA20X
AA22 AA22X AA24 AA24C
AA25C AA25X AA26C AA28
AA28X AA33 AA33X AA34
AA34X AA37 AA37X AA75
AA77 AA78 AA79 AA79X
AG02 AG05 AG12 FB01 FC01
FC05 FC06 FD01 FD02